

氏 名	森 展 之		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	第 4634 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者		
学 位 論 文 名	The Study of Pristine Fullerene C ₆₀ and C ₇₀ and Supramolecularly Bicapped C ₆₀ -Based Polyanions in the High Spin State (フラーレン C ₆₀ , C ₇₀ , 及び超分子 C ₆₀ 包接化合物アニオン類の高スピン 状態に関する研究)		
論文審査委員	主 査 教 授 工 位 武 治	副主査 教 授 中 島 伸 昭	
	副主査 教 授 広 津 建		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は大阪市立大学大学院理学研究科において、申請者が 2002 年度から 2004 年度にかけて行った研究についてまとめたものであり、課程博士申請論文として提出するものである。本論文は炭素同素体フラーレン C₆₀ 及び C₇₀ アニオン類、さらに新規な C₆₀ 包接化合物アニオン類の高スピン状態に関する研究である。全体は Part と に分かれ、Part ではさらに Chapter 1 及び 2 に分かれている。

Part では環状オリゴ糖 - シクロデキストリンで上下に包接された新規な水溶性フラーレン C₆₀ (以下、C₆₀(-CyD)₂) アニオン類の多周波電子スピン共鳴を観測し、その分子構造と電子構造について考察した最初の例について報告する。C₆₀(-CyD)₂ は光照射による窒素固定機能など新規な物性を発現する超分子として注目されており、そのアニオン類の生成法が武隈らにより確立されている。ホスト分子に包接された環境下で C₆₀ アニオン類の電子状態や分子構造がどのように影響を受けるかについてはこれまで報告がなかった。本研究は電子共鳴分光法及び分子軌道計算、ヤーン・テラー理論に基づく考察から、その電子状態と分子構造を初めて明らかにした。Part の Chapter 1 では、C₆₀(-CyD)₂ 単結晶を高圧下でアンモニアガス処理することにより電子が C₆₀ ケージにドーピングされた、C₆₀(-CyD)₂^{•-} モノアニオンの電子状態と分子構造について報告する。Chapter 2 では、C₆₀(-CyD)₂ を DMSO 溶液中で還元することにより生成する C₆₀(-CyD)₂^{2•-} ジアニオン三重項種及び C₆₀(-CyD)₂^{•-} モノアニオン、モノアニオン同士のクラスター三重項種の電子スピン共鳴観測及びこれらの電子状態と分子構造について報告する。

Part ではフラーレン C₆₀ 及び C₇₀ 高スピン状態におけるスピン間相互作用について、理論計算及び微細構造テンソル計算により評価を行った。フラーレン C₆₀ 及び C₇₀ 高スピン状態の電子構造及び分子構造は最低励起三重項状態を除いて明らかにされていない。本研究ではスピン間相互作用の新たな評価法である二電子縮約密度行列法を用いてフラーレン C₆₀ 及び C₇₀ 高スピン状態の三次元的に非局在化したスピン間の相互作用について考察を行い、微細構造定数 *D* の絶対符号を予測した。Part では、これ迄の評価法の限界を提示し、新しい評価法を提案した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は炭素同素体フラーレン C₆₀ 及び C₇₀ アニオン類、さらに新規な C₆₀ 包接化合物アニオン類の高スピン状態に関する研究である。全体は Part と に分かれ、Part ではさらに Chapter 1 及び 2 に分かれている。

Part では環状オリゴ糖 - シクロデキストリンで上下に包接された新規な水溶性フラーレン C₆₀ (以下

$C_{60}(-CyD)_2$ アニオン類の多周波電子スピン共鳴を観測し、その分子構造と電子構造について考察した最初の例について報告している。 $C_{60}(-CyD)_2$ は光照射による窒素固定機能など新規な物性を発現する超分子として注目されており、そのアニオン類の生成法が武隈らにより確立されてきたが、ホスト分子に包接された環境下で C_{60} アニオン類の電子状態や分子構造がどのように影響を受けるかについてはこれまで報告がなかった。本研究は電子共鳴分光法及び分子軌道計算、ヤーン・テラー理論に基づく考察から、その電子状態と分子構造を初めて明らかにした。Chapter 1 では、 $C_{60}(-CyD)_2$ 単結晶を高圧下でアンモニアガス処理することにより、電子が C_{60} ケージにドーピングされた、 $C_{60}(-CyD)_2^{\cdot-}$ モノアニオンの電子状態と分子構造について解明した。Chapter 2 では、 $C_{60}(-CyD)_2$ を DMSO 溶液中で還元することにより生成する $C_{60}(-CyD)_2^{2\cdot-}$ ジアニオン三重項種及び $C_{60}(-CyD)_2^{\cdot-}$ モノアニオン、モノアニオン同士のクラスター三重項種の電子スピン共鳴観測及びこれらの電子状態と分子構造について詳細な解析を行なっている。

Part Ⅱ ではフラレーン C_{60} 及び C_{70} 高スピン状態におけるスピン間相互作用について、理論計算及び微細構造テンソル計算により、初めて量子化学的な評価を行っている。フラレーン C_{60} 及び C_{70} 高スピン状態の電子構造及び分子構造は最低励起三重項状態を除いて明らかにされていない。本研究ではスピン間相互作用の新たな評価法である二電子縮約密度行列法を用いてフラレーン C_{60} 及び C_{70} 高スピン状態の三次元的に非局在化したスピン間の相互作用について考察を行い、微細構造定数 D の絶対符号を予測した。Part Ⅲ では、これ迄の評価法の限界を提示し、新しい評価法を提案している。

本論文は、 C_{60} 、及び C_{70} フラレーン科学の分野において、特に開殻系フラレーンの未解明な課題を初めて解明し、それらの電子構造・分子構造について、新しい評価法を確立するなど、今後の展開に寄与するところが大きく、博士 理学 を授与するに値すると審査した。